

## ＜資料＞銅溶錬におけるヒ素の分布挙動に関する熱力学的考察

著者	板垣 乙未生, 矢沢 彬
雑誌名	東北大学選鑛製錬研究所彙報 = Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University
巻	38
号	1
ページ	57-68
発行年	1982-10-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/32830">http://hdl.handle.net/10097/32830</a>

# 銅溶錬におけるヒ素の分布挙動に関する熱力学的考察†

板 垣 乙未生\* 矢 沢 彬\*

## 1. 緒 言

非鉄金属製錬工程中におけるヒ素の挙動を明らかにすることは、排煙ダストやスパイスなどのヒ素を含んだ製錬中間産物の成因と性状を知りその処理法を確立するうえで、また環境問題に有効に対処するためにも重要な課題となっている。銅製錬においては、ヒ素は熱間脆性など製品銅の性質を著しく劣化させる作用を及ぼすため、不純物除去の立場からもその挙動が極めて重要視されている。銅溶錬工程におけるヒ素の挙動に関しては不明確な点が多く、精鉱中のヒ素濃度や繰返し煙灰量の増大傾向、新溶錬プロセスにおける不純物対策などとの関連で、マットースラグーガス間のヒ素の分布挙動について合理的解釈と理論的予測が強く求められている。

以前著者らは銅溶錬工程におけるヒ素の挙動に関して<sup>2, 3</sup>の基本的考察<sup>1)</sup>を試みたが、近年、マットースラグ間のヒ素の分配係数<sup>2)</sup>、マット中のヒ素の活量係数<sup>3)</sup>など基礎熱力学データが集積された結果、ヒ素の分布挙動を計算により明らかにすることが可能となった。本資料は、銅のマット溶錬 (smelting) および転炉工程 (converting) におけるマットースラグーガス間のヒ素の分布挙動を、 $O_2$  ポテンシャル ( $SO_2$  ポテンシャル)、精鉱中のヒ素濃度、ヒ素ガスの気相飽和度、温度などの各種パラメータを変化させて算出し、実際製錬における挙動解明へのアプローチを試みたものである。

## 2. ヒ素の分布挙動に関する実操業データ

本論に移る前に実操業におけるヒ素の分布挙動についてごく手短かに述べる。実操業の分布挙動に関しては公表データが極めて限られているうえ、精鉱中のヒ素濃度、繰返し煙灰の有無、溶錬マット品位などのヒ素の分布挙動に影響を与える重要因子についての記述が欠如している場合が多く、実操業データを総括的に解析することはかなり困難であるが、Table 1 に掲げたデータ<sup>4~7)</sup> からごく大まかな傾向は窺い知ることができる。

Table 1-A で、反射炉 (reverberatory furnace) に関しては精鉱中のヒ素濃度の高低に応じて2つの分類がなされている。Noranda (1) は Noranda 炉におけるマット溶錬 (matte-making process) を、Noranda (2) はマットの粗銅転化に到る連続製銅工程 (copper-making process)

† 昭和 57 年 5 月 25 日受理

\* 東北大学選鉱製錬研究所

1) 板垣乙未生, 矢沢 彬: 日本鉱業会秋季大会資料 P-8, 1978 年, 盛岡。

2) 鹿島 勝, 西川裕次, 江口元徳, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **96** (1980), 907; 矢沢 彬, 老田正道, 西川裕次: 日本鉱業会誌, **98** (1982), No. 1135。

3) Itagaki, K.; Hino, M.; Yazawa, A.: To be published in *Erzmetall*, **35** (1982)。

4) Weisenberg, I. J.; Bakshi, P. S.; Vervaert, A. E.: *J. Metals*, **31**, No. 9 (1979), 38。

5) Mackey, P. J.; Mckerrow, G. C.; Tarassoff, P.: Paper presented at the 104th AIME Annual Meeting, New York City, Feb. 16-20, 1975。

6) George, D. B.; Donaldson, J. W.; Johnson, R. E.: *World Min. Met. Technol., Proc. MMIJ-AIME Jt. Meet.* (1976), 534。

7) Peterson, S.; Eriksson, S.; Fridfeldt, C.: *CIM Bull.*, **74** (1981), 123。

Table 1 Arsenic distribution in copper smelters.

## (A) Smelting

Type of furnace	wt % As in feed to smelter	% As eliminated		Literature
		volatilization	slagging	
Reverberatory	0.2 <	55-75	10-25	(4)
Reverberatory	0.01-0.13	5-37	16-55	(4)
Electric	—	8-24	50-70	(4)
Noranda (1)	0.14	82	13	(4)
Noranda (2)	—	19	27	(5)
K C S Process	—	79	11	(6)
T B R C Process	0.2-2	84	7	(7)
Outokumpu Flash	0.1-0.17	74-76	10-17	(4)

## (B) Converting

Type of matte producing furnace	wt % Cu in starting matte	% As eliminated		Literature
		volatilization	slagging	
Reverberatory	35-45	43-92	0-23	(4)
K C S Process	70	73	0	(4)
T B R C Process	40-45	68	17	(7)
Outokumpu Flash	45	43	29	(4)

を示している。KCS\*, TBRC\*\* はいずれも転炉型の炉を用いて精鉱を吹錬するパイロットプラント段階のプロセスである。まず Table 1-A の smelting における挙動に関しては、精鉱中のヒ素濃度が高くなると揮発による除去率が大きくなることが着目される。低ヒ素濃度精鉱の反射炉溶錬、電気炉溶錬および Noranda (2) において揮発による除去率がかなり小さいことも特徴的である。とくに Noranda (2) では揮発およびスラグ化による除去率は両者合せてもたかだか 46% であり、残り 54% は粗銅中に吸収されてしまう結果となっている。一方、Noranda (1), KCS, TBRC, Flash Smelting などの酸化溶錬工程では揮発による除去率が 74~84% とかなり大きなことが特徴的であり、スラグ化による除去率は 7~17%, 残り 10% 内外がマット中に残存する結果となっている。Table 1-B に示した converting 段階における分布挙動に関しては、いずれも PS 型転炉ないしはそれと類似した炉を用いているにも拘らず結果にはかなりの差違が見られる。初期マット中のヒ素レベルの相違にも起因するものと思われるが、依然として揮発による除去率がかなり大きなことが特徴的である。以上述べた実操業段階のヒ素の分布挙動の支配要因に関しては後節にて論ずることとする。

## 3. 計算方法ならびに基本熱力学データ

## 3.1 計 算 方 法

装入精鉱中のヒ素は系内(炉内)でマット、スラグ、ガスの3相に分配され、ガスは逐次的に系外へ排出されるものとする。すなわち、

$$\Sigma (As) + \{As\} + \langle As \rangle = W \quad (1)$$

\* Kennecott Converter Smelting の略。

\*\* Top Blowing Rotary Converter の略。

ここで  $\Sigma(\text{As})$  は排ガスにより系外へ搬出されたヒ素の累積量,  $\{\text{As}\}$  はマット中のヒ素重量,  $\langle\text{As}\rangle$  はスラグ中のヒ素重量である.  $\text{FeS}(\text{l}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$  なる反応を基本とする溶錬が逐次平衡論的に進行するものと考え、ヒ素の物量収支は溶錬の進行段階に応じて次のように書き表わされる.

$$\left. \begin{aligned} (\text{As})_1 + \{\text{As}\}_1 + \langle\text{As}\rangle_1 &= W \\ (\text{As})_2 + \{\text{As}\}_2 + \langle\text{As}\rangle_2 &= W - (\text{As})_1 \\ \vdots \\ (\text{As})_n + \{\text{As}\}_n + \langle\text{As}\rangle_n &= W - \sum_{n=1}^{n-1} (\text{As})_n \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで  $(\text{As})_n$ ,  $\{\text{As}\}_n$ ,  $\langle\text{As}\rangle_n$  はそれぞれ溶錬の進行段階  $n$  におけるガス, マット, スラグ中のヒ素重量である.  $n$  はマット中の銅濃度 (マット品位) で表わされ, 差分平衡計算は 2.5wt% Cu 幅を 1 段階として行なわれている.

$(\text{As})_n$ ,  $\{\text{As}\}_n$ ,  $\langle\text{As}\rangle_n^{***}$  は次のように書き表わされる. 後述するようにマット相の呈するヒ素の蒸気種は  $\text{As}_2$  が主体であり,  $(\text{As})_n$  に関しては理想ガスの状態方程式に基づき次式が導出される.

$$(\text{As})_n = 149.8 K a_{\text{As},n}^2 V_n S / 0.082 T \quad (3)$$

ここで  $K$  は  $2\text{As}(\text{l}) = \text{As}_2(\text{g})$  なる反応の平衡定数,  $a_{\text{As},n}$  は  $n$  段階におけるマット中のヒ素の活量,  $V_n$  は  $n$  段階における排ガス量 (リットル) である.  $S$  はヒ素ガスの気相中への飽和度を表わし, 揮発速度や気液接触状態などと密接に関連する重要パラメータである.  $m_{t,n}$  を  $n$  段階におけるマトの全モル数,  $\gamma_{\text{As},n}$  をマット中のヒ素の活量係数とすると,  $\{\text{As}\}_n$  に関しては次式が導出される.

$$\{\text{As}\}_n = 74.9 a_{\text{As},n} m_{t,n} / \gamma_{\text{As},n} \quad (4)$$

また  $\langle\text{As}\rangle_n$  は次式で書き表わされる.

$$\langle\text{As}\rangle_n = 74.9 a_{\text{As},n} m_{t,n} L_n^{s/m} A_n / \gamma_{\text{As},n} B_n \quad (5)$$

ここで  $L_n^{s/m}$  はマトースラグ間のヒ素の分配係数  $\langle\text{wt}\% \text{As}\rangle_s / \{\text{wt}\% \text{As}\}_m$ ,  $A_n$ ,  $B_n$  はそれぞれ  $n$  段階で存在するスラグ量およびマト量を表わす.

(3)~(5) 式を (2) 式に代入すると  $a_{\text{As},n}$  に関する 2 次方程式が得られる. (3)~(5) 式の中のパラメータの中で  $m_{t,n}$ ,  $A_n$ ,  $B_n$  はマット品位を指定すると自動的に定まる量であり, マット中の銅品位と  $L^{s/m}$  ならびに  $\gamma_{\text{As}}$  との関係を知ることができれば, 精鉱中のヒ素濃度, 気相飽和度, 排ガス量 (酸素富化率), 温度などの溶錬操業条件に直接的に関連する因子を種々変化させてマトースラグーガス間のヒ素の分布挙動を算出することができる訳である.

Table 2 に本計算に用いた物量収支を示す. 精鉱は 10% の造スラグ脈石分を含んだ chalc-

Table 2 Material balances.

(A) Smelting	
Input	1000kg concentrate (31.2%Cu, 27.4%Fe, 31.4%S, 10% other minerals) 146kg SiO <sub>2</sub>
Output	567.3kg matte (55wt% Cu), 518.2kg slag (65%FeO-35% SiO <sub>2</sub> )
(B) Converting	
Input	567.3kg matte (55wt% Cu), 77kg SiO <sub>2</sub>
Output	390kg Cu <sub>2</sub> S, 228.8kg slag (65%FeO-35% SiO <sub>2</sub> )

\*\*\* それぞれグラム量.

pyrite とし, smelting, converting 各段階ともに 35wt%  $\text{SiO}_2$ -65wt%  $\text{FeO}$  なる組成のスラグを生成しながら溶錬が進行するものとしている。

### 3.2 基本熱力学データ

本計算に用いたヒ素およびヒ素化合物の生成自由エネルギーデータ<sup>1)</sup>を Table 3 に一括表示した。実際溶錬に近い  $1300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{SO}_2}=0.1 \text{ atm}$ ,  $a_{\text{FeO}}=0.35$  なる条件において, ヒ素の金属態, 硫化態, 酸化態の活量総和 ( $a_{\text{M}}+a_{\text{MS}}+a_{\text{MO}}=0.03$ ) とした場合にマット相が呈する各種ヒ素ならびにヒ素化合物ガスの平衡蒸気圧を計算し, 結果を Fig. 1 に示した。ガス種として  $\text{As}_2$ ,  $\text{As}_4$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_4\text{O}_6$  などが挙げられるが, 低品位マットから白カワ組成の 80% Cu マットに到るまで  $\text{As}_2$  の存在比率が圧倒的である。( $a_{\text{M}}+a_{\text{MS}}+a_{\text{MO}}$ ) の値を変化させても同様に  $\text{As}_2$  が優勢であり, 本分布計算に際しては  $\text{As}_2$  種のみを考慮に入れている。Fig. 2 にマット-スラグ間のヒ素

Table 3 Free energies of formation for arsenic and its compounds.

Reactions	$\Delta G^\circ = A + BT \text{ (cal)}$	
	A	B
(1) $\text{As(s)} = 1/2 \text{As}_2(\text{g})$	21190	-17.53
(2) $\text{As(s)} = 1/4 \text{As}_4(\text{g})$	8010	-9.07
(3) $\text{As(s)} + 3/4 \text{O}_2 = 1/2 \text{As}_2\text{O}_3(\text{l})$	-73180	22.33
(4) $\text{As(s)} + 5/4 \text{O}_2 = 1/2 \text{As}_2\text{O}_5(\text{s})$	-109340	57.23
(5) $\text{As(s)} + 3/4 \text{O}_2 = 1/4 \text{As}_4\text{O}_6(\text{g})$	-69020	16.60
(6) $\text{As(s)} + 1/2 \text{S}_2 = 1/2 \text{As}_2\text{S}_2(\text{l})$	-30590	17.08
(7) $\text{As(s)} + 3/4 \text{S}_2 = 1/2 \text{As}_2\text{S}_3(\text{l})$	-39010	22.16
(8) $\text{As(s)} + 1/2 \text{S}_2 = \text{AsS}(\text{g})$	32840	-18.92
(9) $\text{As(s)} + 1/2 \text{S}_2 = 1/4 \text{As}_4\text{S}_4(\text{g})$	-26900	12.85
(10) $\text{As(s)} = \text{As(l)}$	5650	-5.19

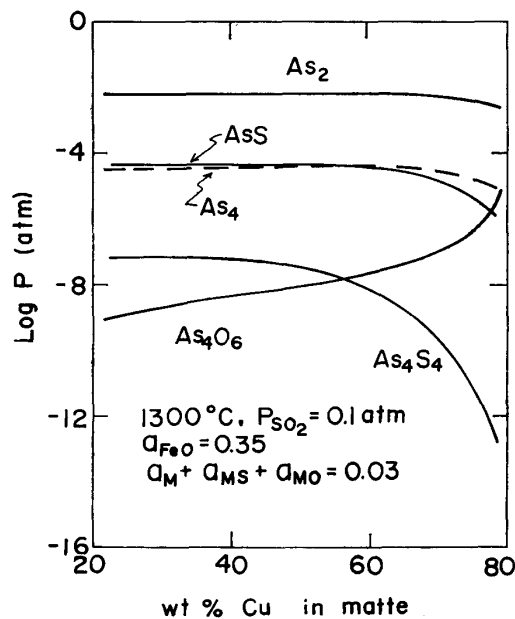


Fig. 1 Change of vapour pressures of arsenic and its compounds during copper smelting.

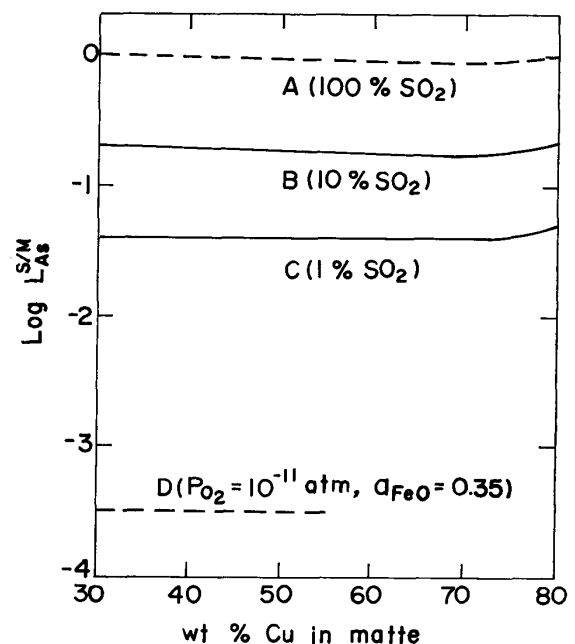


Fig. 2 Ratios of arsenic distribution between the matte and slag phases ( $1300^\circ\text{C}$ ).

の分配係数とマット品位の関係を示した。  $P_{\text{SO}_2}=0.01$  および  $0.1\text{ atm}$  なる条件下の値 B, C は著者らによる平衡実験値<sup>2)</sup>である。  $P_{\text{SO}_2}=1$  および  $P_{\text{O}_2}=10^{-11}\text{ atm}$  なる条件下の値 A, D は著者らによる計算値であるが、その確度はかなり高いものと考えられる。 Fig. 3 に示したように、無限希薄溶液におけるマット中のヒ素の活量係数  $\gamma^{\circ}_{\text{As}}$  はマットの金属鉄ならびに金属銅の活量の総和 ( $a_{\text{Fe}}+a_{\text{Cu}}$ ) の関数として書き表わされる<sup>3)</sup>。  $\gamma^{\circ}_{\text{As}}$  は金属活量の総和値 0.1 で 10 のオーダーを、総和値 1 で  $10^{-2}$  のオーダーを有し、著しく大きな変化を呈することが特徴的であり、この現象はヒ素の分布挙動に対してきわめて大きな影響を与えることになる。 マットの  $a_{\text{Cu}}$  とマット品位の関係を酸化溶錬の  $P_{\text{SO}_2}=0.1\text{ atm}$  および強酸化溶錬の  $P_{\text{SO}_2}=1\text{ atm}$  の各場合について計算した結果を Fig. 4 に示す。  $a_{\text{Cu}}$  はほぼ 70% Cu まではマット品位とともに単調に増大するが、70% Cu を過ぎると急激に上昇し、80% Cu

ではほぼ 1 に達する。 酸化溶錬および強酸化溶錬の条件では  $a_{\text{Fe}}$  は  $10^{-2}$  のオーダーでありヒ素の分布挙動に及ぼす  $a_{\text{Fe}}$  の影響は無視できるが、  $P_{\text{O}_2}=10^{-11}\text{ atm}$ 、  $a_{\text{FeO}}=0.35$  の還元溶錬の条件下では  $a_{\text{Fe}}$  は 0.45 程度のかかなり大きな値を呈し、ヒ素の分布挙動に及ぼす鉄の活量の影響が顕著となる。

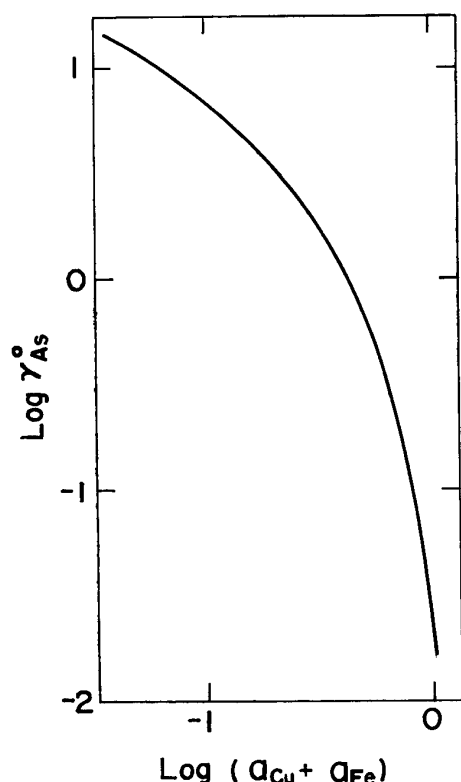


Fig. 3 Activity coefficient of arsenic at infinite dilution in the liquid Cu-Fe-S matte systems ( $1150^{\circ}\text{C}$ ).

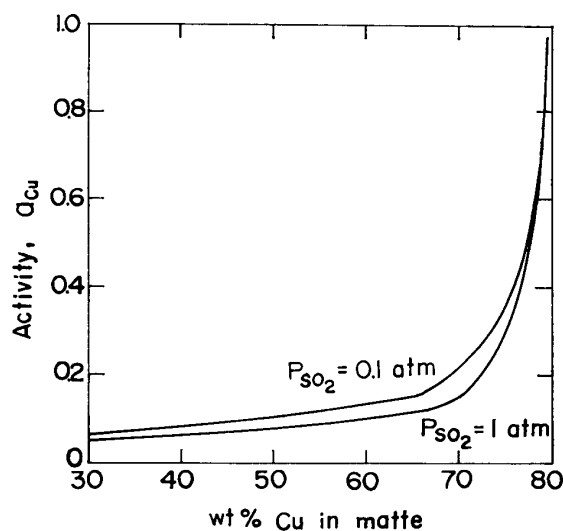


Fig. 4 Change of copper activity during copper smelting ( $1300^{\circ}\text{C}$ ,  $a_{\text{FeO}}=0.35$ ).

#### 4. 計算結果ならびに考察

smelting 段階では、通常の酸化溶錬 ( $P_{\text{SO}_2}=0.1\text{ atm}$ )、強酸化溶錬 ( $P_{\text{SO}_2}=1\text{ atm}$ )、酸素富化による溶錬 ( $P_{\text{SO}_2}=0.1\sim 1\text{ atm}$ )、還元溶錬 ( $P_{\text{O}_2}=10^{-11}\text{ atm}$ ) の 4 つの場合について、また、converting 段階では  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  および  $1\text{ atm}$  の 2 つの場合に関してマットスラグーガス間におけるヒ素の分布を算出し、考察を試みた。

##### 4.1 smelting における分布挙動

###### (A) 酸化溶錬 ( $P_{\text{SO}_2}=0.1\text{ atm}$ )

自溶炉などの空気による酸化溶錬を想定し、酸素の過不足なく反応が炉内で均一に進行するものとした場合に相当する条件である。まずはじめに分布率とマット品位（溶錬の進行段階）との

関係について述べる。精鉱中のヒ素濃度 0.1wt%, 1300°C において気相飽和度を 1 ならびに 0.1 とした時の計算結果をそれぞれ Fig.5, Fig.6 に示した。本計算に用いた精鉱組成を考慮して 35wt% Cu マット品位から出発し 55wt% Cu まで溶錬を進行させた場合の途中の分布挙動を表わしたものである。 $(As)_g$  は排ガスにより系外（炉外）に搬出されたヒ素の総量を装入精鉱中のヒ素重量で割りつけた値（%）であり、当然のことながら溶錬の進行とともに逐次増大している。溶錬初期では、マット中のヒ素濃度ならびにヒ素の活量係数が相対的に大きくヒ素の活量はかなり大きな値を保持する結果、マット品位に対する  $(As)_g$  曲線の勾配は溶錬終期に比べてかなり急峻である。気相飽和度が大きいほど初期勾配も大きく、ヒ素の気相中への除去促進という観点からは、溶錬初期段階において気相飽和度を高める手段を構想することが重要と考えられる。Fig.5 に示した結果は精鉱中のヒ素濃度を 1wt%, 気相飽和度を 0.1 とした条件での結果と全く同一であるが、 $S=0.1$  なる気相飽和度のかなり小さな条件下においても精鉱中ヒ素濃度が高い場合には  $(As)_g$  ならびにその初期勾配が大きくなっている。スラグへの分布割合を示す  $\langle As \rangle_s$  はマット品位とともに増大する傾向を示している。55wt% Cu マットに到っても  $\langle As \rangle_s$  の値はかなり小さく、通常の溶錬条件ではスラグ化によるヒ素の除去は困難なことが窺われる。

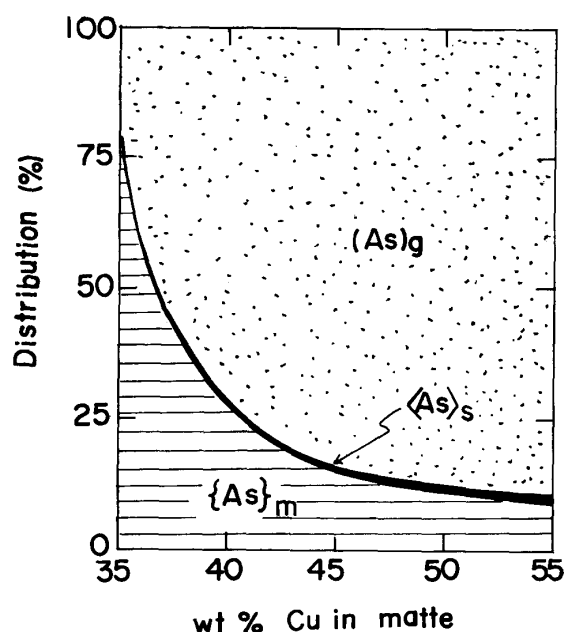


Fig.5 Change of the arsenic distribution between the matte, slag and gas phases during smelting stage under a condition of  $P_{SO_2}=0.1$  atm ( $S=1$ , 0.1 wt%As in the concentrates, 1300°C).

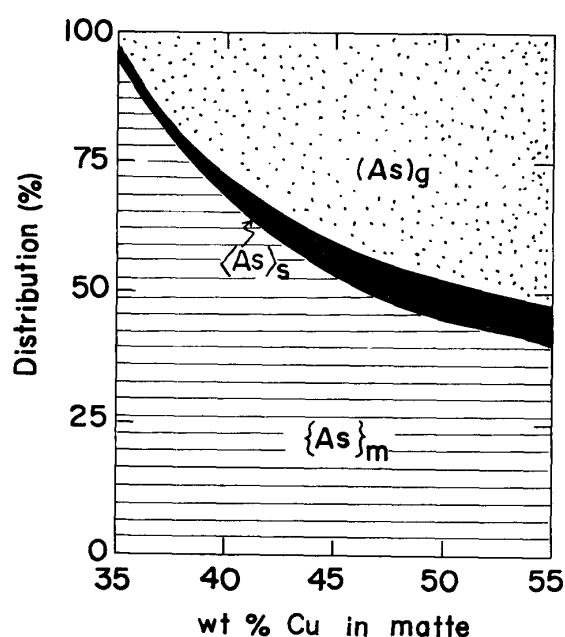


Fig.6 Change of the arsenic distribution during smelting stage ( $P_{SO_2}=0.1$  atm,  $S=0.1$ , 0.1wt%As in conc., 1300°C).

Fig.7 に気相飽和度と産出マット（55wt% Cu）段階における分布挙動との関係を示した。精鉱中ヒ素濃度 1wt%, 1300°C における計算結果であるが、図の左辺縦軸スケールは分布率を、右辺縦軸スケールは産出マット中のヒ素濃度（一点鎖線）を表わしている。分布挙動は精鉱中ヒ素濃度によりかなり大きな変化を呈するが、1wt% As の場合には気相への分布率は  $S=0.01$  における 53% から  $S=1$  における 98% と大きく変化しており、ヒ素を気相に除去するうえで気液接触がきわめて重要であることを示している。精鉱細粒のかなりの部分が気相中にて酸化される自溶炉などの flash smelting は電気炉や溶鉱炉などによる溶錬に比べて気液接触に関しては有

利な操業と言える。また、Table 1-A に掲げた実操業データにおいて反射炉溶錬の気相除去率が flash smelting に比べかなり低めの値を示しているが、これも気液接触の差が 1 つの要因となっているものと考えられる。Fig. 7 において気相飽和度を 0.1~0.2 とした時の分布挙動が flash smelting の実操業データとかなり良く一致している。スラグへの分布率は気相飽和度の低下とともに増大するが、 $S=0.01$  においてもたかだか 8 % 程度である。

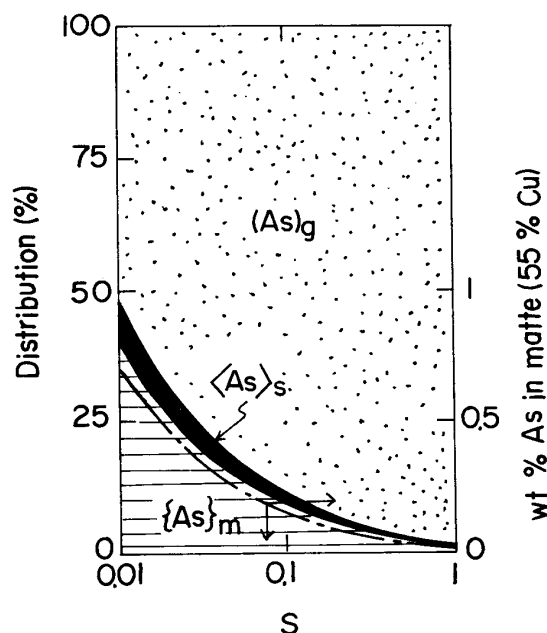


Fig. 7 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage (55wt%Cu-matte) and degree of vapour saturation  $S$  ( $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm, 1wt% As in conc.,  $1300^\circ\text{C}$ ).

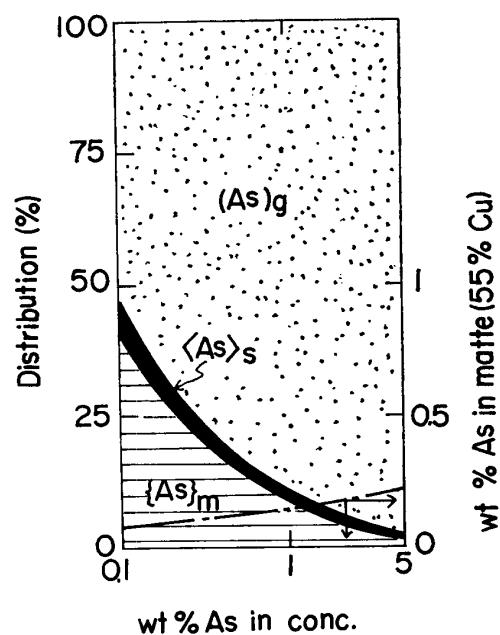


Fig. 8 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage and arsenic concentration in the concentrates ( $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm,  $S=0.1$ ,  $1300^\circ\text{C}$ ).

Fig. 8 に  $S=0.1$  とした時の精鉱中ヒ素濃度と分布挙動との関係を示す。気相への分布率が精鉱中ヒ素濃度とともに増大することが特徴的であるが、精鉱中ヒ素濃度が 0.1 から 5 % へと 50 倍変化した場合でも産出マット中のヒ素濃度は 0.06% から 0.2% へとたかだか 4 倍弱しか増加しないことは注目値する。精鉱中ヒ素濃度の増加は実操業において煙灰中のヒ素量の増大という問題を引き起こすが、不純物除去の点では従来考えられているほどの深刻な影響は与えない、ということを本計算結果は予測している。スラグへの分布率は精鉱中ヒ素濃度とともにかなり単調に減少する傾向が見られる。Fig. 9 は分布挙動に及ぼす温度の影響を 0.1wt% As,  $S=0.1$  なる条件で算出したものである。温度上昇は気相への分布率を増大させる効果があるが  $100^\circ\text{C}$  の温度上昇につき気相分布率の増加分はたかだか 15% 程度である。

#### (B) 強酸化溶錬 ( $P_{\text{SO}_2}=1$ atm)

実操業においては酸素ポテンシャルなどの炉内雰囲気が一様であることはまず有り得ず、部分的には (A) で示した平衡論的な条件からのずれがあると見なすのが一般的であろう。マッtoo スラグ間のヒ素の分配値に関しても実験室の平衡データと現場操業データとの間にかかなりの差違が見られている。空気による溶錬を考えた場合、平衡論的には  $P_{\text{SO}_2}=1$  atm なる条件は成立しないが、実際溶錬では部分的強酸化により類似した条件が生じ得るものと考えられる。部分的強



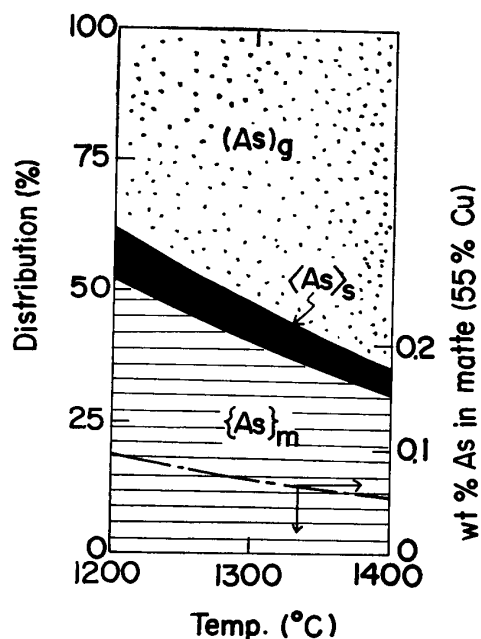


Fig. 9 Effect of temperature on the arsenic distribution at the final smelting stage ( $P_{\text{SO}_2}=0.1$ , 0.1 wt%As in conc.,  $S=0.1$ ).

酸化による影響を知るため、ここでは全体的に強酸化条件で反応が進行するものと仮定した場合の分布計算を試みた。なお排ガス量に関しては  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合と同一としている。

Fig. 10 に精鉱中ヒ素濃度 1wt%, 1300°C での産出マツ段階における分布率と気相飽和度の関係を、また Fig. 11 に  $S=0.1$ , 1300°C での産出マツ段階における分布率と精鉱中ヒ素濃度の関係を示す。 $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の条件で得られた Fig. 7 および Fig. 8 の結果と対比すると、気相分布率に関しては両者の間に本質的な違いはないが、スラグへの分布に関してはかなり大きな相違が見られる。スラグ分布率は  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  の場合に比べ 3～5 倍程度増大しており、マツ分布率はほぼこの分だけ低減している。これらの結果より、部分的強酸化はスラグへの分布率を増大させるが、ガス量一定の場合気相分布に対しては殆ど影響を与えないものと予測される。

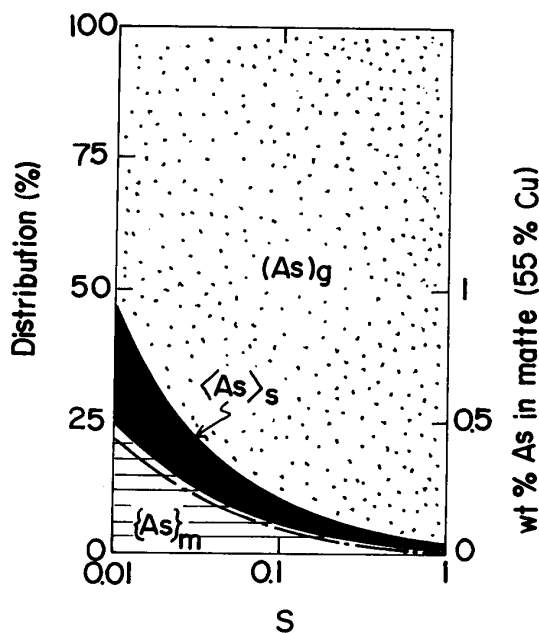


Fig. 10 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage and degree of vapour saturation under a condition of  $P_{\text{SO}_2}=1$  atm (1wt%As in conc., 1300°C).

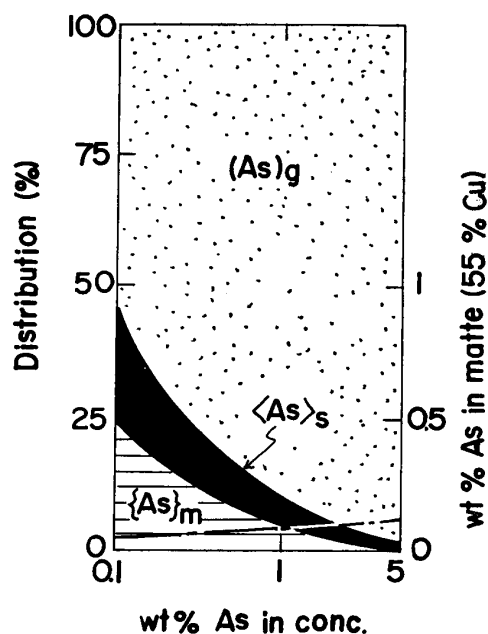


Fig. 11 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage and arsenic concentration in the concentrates ( $P_{\text{SO}_2}=1$  atm,  $S=0.1$ , 1300°C).

### (C) 酸素富化の影響 ( $P_{\text{SO}_2}=0.1\sim 1$ atm)

近年省エネルギー対策として酸素富化溶錬が行われており純酸素利用による製錬も試みられているが、ここではヒ素の分布挙動に及ぼす酸素富化の影響について述べる。Fig. 12 に精鉱中ヒ素

濃度 1wt%,  $S=0.1$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  における酸素富化率と産出マット (55wt% Cu) 段階における分布率の関係を示した。気相分布率は酸素富化率とともに減少し、空気使用における 90% から純酸素使用における 50% に到るまでかなり大幅な変化を呈している。一方、スラグ分布率は、空気使用における 2% から純酸素使用における 20% へと酸素富化率とともに増加しており、特に富化率が 50% を越えると急激に増大する。酸素富化による分布率への影響としては排ガス量の低減、 $P_{\text{SO}_2}$  の上昇に起因するマットースラグ間のヒ素の分配係数  $L^{s/m}$  の増大が挙げられるが、前者は気相分布率の低下を、後者はスラグ分布率の上昇をもたらしている。いずれにせよ、Fig. 12 において産出マット中のヒ素濃度は空気使用における 0.14% から純酸素使用における 0.47% へと 3 倍以上にも増大しており、溶錬への純酸素利用は幾多の利点を有するものの、不純物除去という点に関しては問題を残すのかも知れない。気液接触の向上などによる気相飽和度の上昇で排ガス量の低減による負の効果を打ち消すことも対処策の 1 つであろう。

#### (D) 還元溶錬 ( $P_{\text{O}_2}=10^{-11}$ atm)

溶錬の補助燃料として石炭、コークスなどの炭材を使用する場合や炭素電極を用いる電気炉溶錬などにおいて、通常の酸化溶錬における  $10^{-8}$  atm 前後の酸素ポテンシャルよりかなり低い値を部分的に生ずる場合がある。ここでは (B) で述べた強酸化溶錬の場合とは全く逆に、 $P_{\text{O}_2}=10^{-11}$  atm の還元雰囲気下で溶錬が進行するものと仮定した場合のヒ素の分布挙動について述べる。なお排ガス量は  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合と同一としている。

Fig. 13 に精鉱中ヒ素濃度 1wt%,  $1300^{\circ}\text{C}$  での気相飽和度と産出マット (55wt% Cu) 段階における分布率の関係を、また Fig. 14 に  $S=0.1$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  における精鉱中ヒ素濃度と分布率の関係を示した。 $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm とした場合の Fig. 7 および Fig. 8 に対比して明らかなように、両者の分布挙動には顕著な差が見られる。 $P_{\text{O}_2}=10^{-11}$  atm の場合気相分布率が非常に小さくなることが特徴的であり、 $S=0.01$  においては酸化溶錬における値の 25 分の 1 まで低減している。またスラグの分布率がほぼゼロの値を呈することも還元溶錬時における際立った特徴である。さらに、 $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合には精鉱中ヒ素濃度が増加しても産出マット中のヒ素濃度はたいして上昇しないが、低酸素雰囲気下になると飛躍的に増大する結果を示している。還元溶錬に見られるこれらの現象は、 $P_{\text{C}_2}$  の低下により金属鉄の活量が大きくなる結果マット中のヒ素の活量係数がかなり小さくなること、マットースラグ間のヒ素の分配係数が  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm になるときの値のほぼ 1000 分の 1 に低減することなどに起因しており、還元雰囲気の出現は不純物除去に関しては極めて好ましからざる影響を与えることになる。

#### 4.2 converting における分布挙動

55wt% Cu マットを白カワ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) 段階まで濃縮した場合のヒ素の分布率を各種条件において

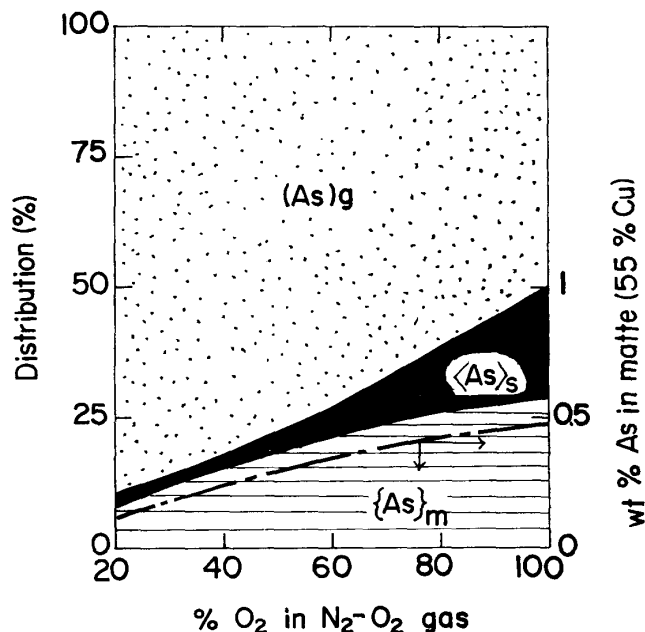


Fig. 12 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage and degree of oxygen enrichment in blowing gas ( $S=0.1$ , 1wt%As in conc.,  $1300^{\circ}\text{C}$ ).

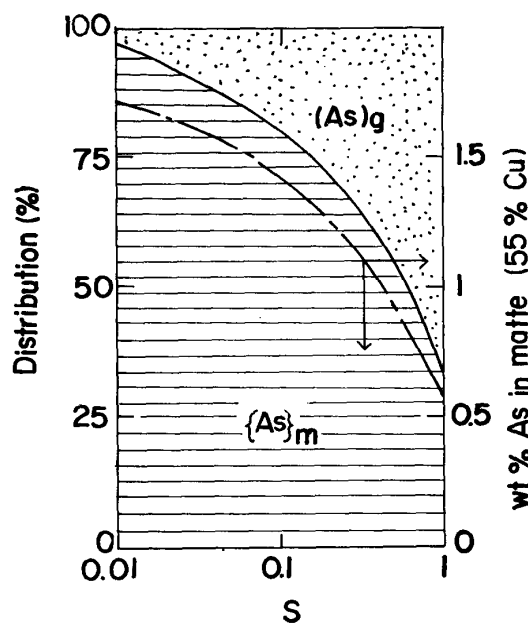


Fig. 13 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage and degree of vapour saturation under a reducing condition of  $P_{O_2}=10^{-11}$  atm (1wt%As in conc.,  $1300^{\circ}\text{C}$ ).

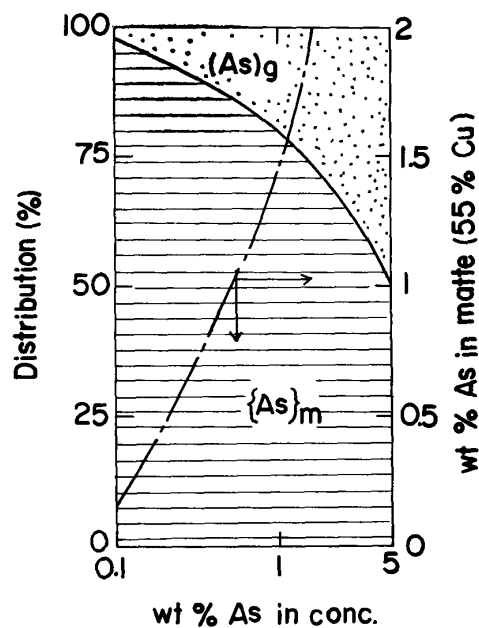


Fig. 14 Relation between the arsenic distribution at the final smelting stage and arsenic concentration in the concentrates ( $P_{O_2}=10^{-11}$  atm,  $S=0.1$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$ ).

算出した。Fig. 15 に  $P_{SO_2}=0.1$  atm, 初期マット (55wt% Cu) 中のヒ素濃度 0.1wt%,  $S=1$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  とした条件における converting の進行段階 (マット品位) と分布率の関係を示した。マット品位が 70% を越えるとマット中の金属銅の活量が急激に増大しヒ素の活量係数が著しく低減する結果, 気相への分布率がほぼ飽和状態に達していることが特徴的である。白カワ生成後粗銅の出現に到る期間中もヒ素は気相へ殆んど移行せず, また, マット—溶銅間のヒ素の分配係数<sup>2)</sup>は  $L^m/c=0.14$  と与えられておりヒ素は粗銅に行きやすいので, 白カワ中のヒ素はほぼ全量が粗銅中に残存することになる。Noranda 炉の直接製銅溶錬 (copper-making process) では, 精鉱装入炉内で粗銅も出現するため多量のヒ素が粗銅中に吸収されてしまう結果となっている。Fig. 16 に  $P_{SO_2}=0.1$  atm, 初期マット中ヒ素濃度 0.1wt%,  $1300^{\circ}\text{C}$  での気相飽和度と白カワ段階における分布率の関係を示した。図中一点鎖線 (右辺縦軸スケール) はこのあと得られる転炉粗銅中のヒ素含量を表わしている。気相への分布率は  $S=0.01$  における 4% から  $S=1$  における 77% に到るまで, 気相飽和度に対してかなり顕著な変化を呈することが特徴的である。転炉実操業では空気がマット融体中に吹き込まれるのでマット—気相間の接触は良く, 実操業におけるヒ素の分布挙動は  $S=1$  とした場合の本計算結果とかなり良く一致している。Fig. 17 は  $P_{SO_2}=0.1$  atm,  $S=1$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  における初期マット中のヒ素濃度と白カワ段階での分布率の関係を示したものである。気相分布率は 0.03wt% As における 55% から 0.5wt% As における 95% へと初期ヒ素濃度とともに増大するが, 得られる粗銅中のヒ素濃度は 0.02wt% から 0.05wt% へと 3 倍弱程度しか増大していないことが特徴的である。Fig. 18 に  $P_{SO_2}=0.1$  atm,  $S=1$ ,  $1300^{\circ}\text{C}$  におけるマット—スラグ間の分配係数  $L^{s/m}$  と白カワ段階での分布率との関係を示した。三菱連続製銅法における  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  を主体とするフェライト系スラグなど, 従来の鉄シリケート系スラグと異なったスラグを用いる試みがなされており,  $L^{s/m}$  とヒ素の分布挙動との関係を知るとは新スラグの使用という観点から興味深い。図に示されるように  $L^{s/m}$  の増大はスラグへの分

布率を増加させるが、同時に気相分布率の低減をももたらしており、 $L^{s/m}$  の寄与がそのまますべてマット分布率の低減には結びつかないことは注目される。例えば鉄シリケート系スラグの分配値（約 0.2）を 15 倍高める新スラグを用いたとしても、得られる粗銅中のヒ素含量は 0.036wt% から 0.027wt% へとほんのわずかに減少するだけであり、 $L^{s/m}$  増大によるスラグ分布率増加のか

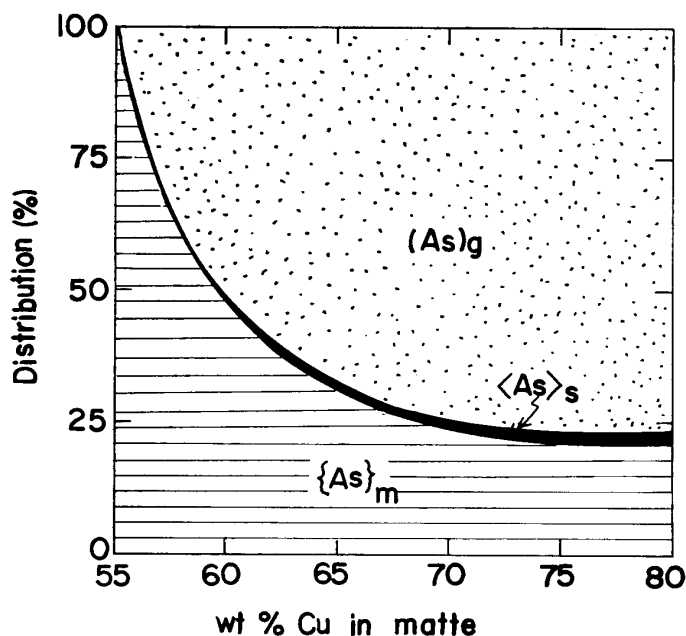


Fig. 15 Change of the arsenic distribution during converting stage under a condition of  $P_{SO_2}=0.1$  atm ( $S=1$ , 0.1wt% As in the starting 55wt% Cu-matte, 1300°C).

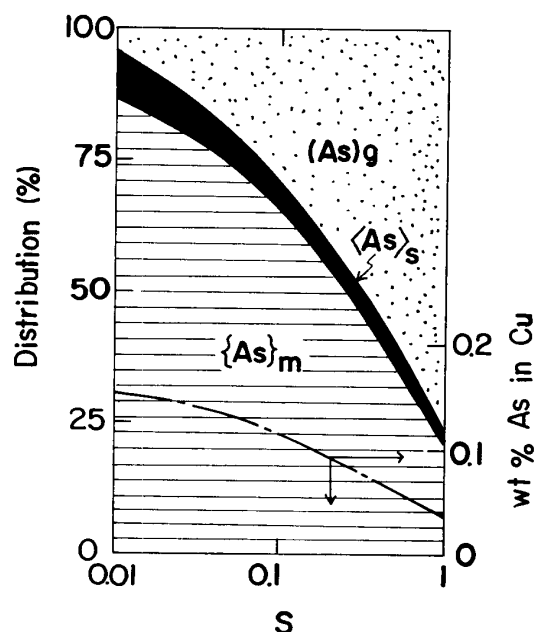


Fig. 16 Relation between the arsenic distribution at the final converting stage ( $Cu_2S$ ) and degree of vapour saturation ( $P_{SO_2}=0.1$  atm, 0.1 wt% As in the starting matte, 1300°C).

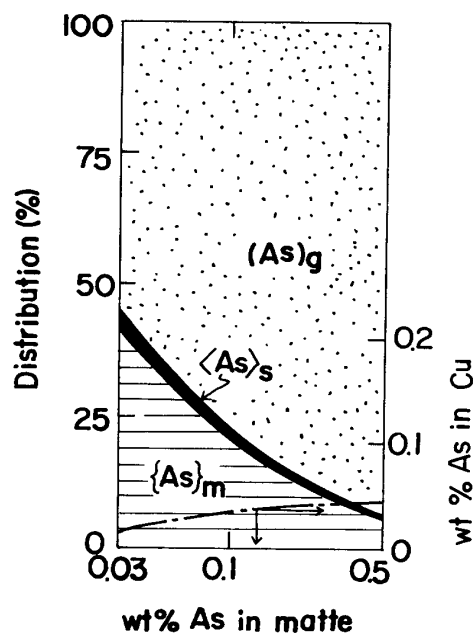


Fig. 17 Relation between the arsenic distribution at the final converting stage and arsenic concentration in the starting 55wt% Cu-matte ( $P_{SO_2}=0.1$  atm,  $S=1$ , 1300°C).

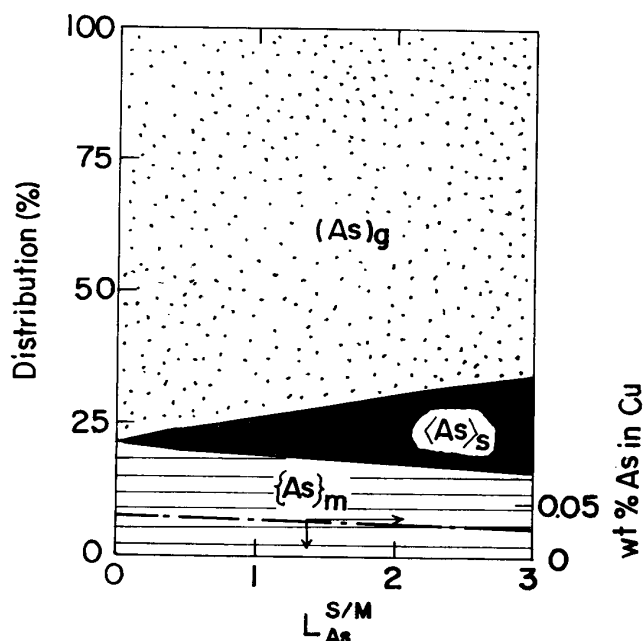


Fig. 18 Effect of the distribution ratio of arsenic between the matte and slag phases on the arsenic distribution at the final converting stage ( $P_{SO_2}=0.1$  atm,  $S=1$ , 0.1wt% As in the starting matte, 1300°C).

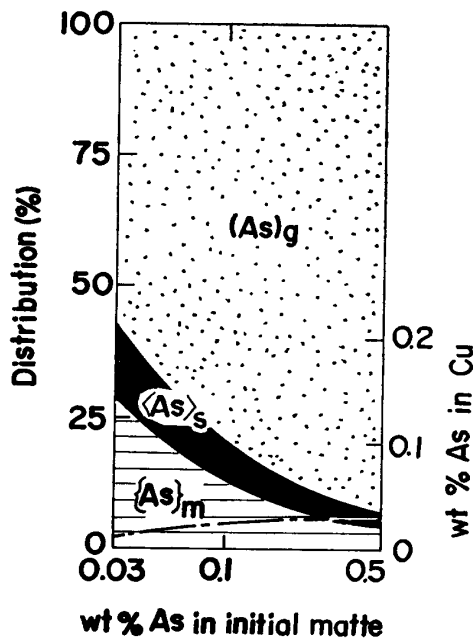


Fig. 19 Relation between the arsenic distribution at the final converting stage and arsenic concentration in the starting 55wt%Cu-matte under a condition of  $P_{\text{SO}_2}=1$  atm ( $S=1$ ,  $1300^\circ\text{C}$ ).

なりの部分が気相分布率の低減分により補われている。このように、 $L^{s/m}$  の増大は粗銅中のヒ素低減に対してはあまり大きな効果はもたらさないが、気相分布率を小さくするので、ヒ素をスラグに吸収させ煙灰中のヒ素量の低減を目的とする場合には効果的かも知れない。分布挙動に及ぼす温度の影響については、温度上昇は気相分布率を増大させる結果をもたらすが、増加は  $100^\circ\text{C}$  あたりたかだか 10% 程度である。

以上、通常の酸化溶錬に相当する  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm なる条件で解析を試みたが、おわりに強酸化条件の  $P_{\text{SO}_2}=1$  atm における分布挙動の 1 例を Fig. 19 に示した。排ガスを  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合と同一と仮定し、 $S=1$ ,  $1300^\circ\text{C}$  における初期マット中のヒ素濃度と白カワ段階での分布率の関係を示したものである。Fig. 17 の  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合と対比して明らかなように、気相分布率に関しては両者の間にあまり大きな差は見られないが、スラグ分布率は強酸化条件でかなり大きくなっている。

## 5. 結 言

基礎熱力学データを用いて、銅の酸化溶錬、強酸化溶錬、還元溶錬の各場合についてヒ素の分布挙動を算出することを試みた。計算結果は次のように要約される。

- (a) マット—スラグ—気相間のヒ素の分布率は、精鉱中ヒ素濃度、排ガス量、気相飽和度、マット—スラグ間の分配係数  $L_{\text{As}}^{s/m}$ 、温度などのパラメータを用いて書き表わされる。
- (b) 分布率はマット中のヒ素の活量係数、金属銅および金属鉄の活量、炉内の  $\text{O}_2$  ( $\text{SO}_2$ ) ポテンシャル、 $L_{\text{As}}^{s/m}$  などの熱力学量に基本的に依存する。各種溶錬条件における分布挙動の相違はこれら基本因子の変化に起因する。
- (c)  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の酸化溶錬条件では、ヒ素は気相中に移行しやすく、スラグ分布率に比べて気相分布率が著しく大きくなる。本計算値は smelting 段階では気相飽和度  $S$  を 0.1~0.2 とした時に、また converting 段階では  $S$  を 1 とした時に実操業における分布挙動データとかなり良く一致した。精鉱中のヒ素濃度が高くなっても産出マット中のヒ素濃度の増加はさほど著しくはならないこと、またスラグ—マット間のヒ素の分配係数を大きくしてもマット中のヒ素濃度はさほど低減しないこと、など興味ある知見が得られた。
- (d)  $P_{\text{SO}_2}=1$  atm の強酸化溶錬条件では、気相分布率は  $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合と類似した挙動を呈するが、スラグ分布率は 3~5 倍程度大きくなる。酸素富化による溶錬はスラグ分布率を増大させるが、排ガス量が低減するのでヒ素の気相除去に関しては負の効果をもたらす。
- (e)  $P_{\text{O}_2}=10^{-11}$  atm の還元溶錬条件ではスラグ分布率はほぼゼロとなり気相分布率も著しく小さいので、還元雰囲気はマット中のヒ素除去に関して極めて好ましくない影響を及ぼす。これらの現象は、金属鉄の活量が大きくなる結果ヒ素の活量係数がかなり小さくなること、 $L^{s/m}$  が酸化溶錬時のおよそ 1000 分の 1 に低減することなどに起因している。 $P_{\text{SO}_2}=0.1$  atm の場合とは対称的に、産出マット中のヒ素濃度は精鉱中ヒ素濃度に比例して増大する。

本計算手法は、ヒ素と同様に銅溶錬で問題とされている同一 V 族元素のアンチモン、ビスマスの分布挙動の解明にも有効と考えられる、